

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
28. FEBRUAR 1952

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 832 743

KLASSE 120 GRUPPE 10

E 32 IV c / 12 0

Dr. Ludwig Orthner, Frankfurt/M. und
Dr. Roderich Graf, Frankfurt/M.-Höchst
sind als Erfinder genannt worden

Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/M.-Höchst

Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Keton- bzw. Aldehydperoxyden

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 11. Oktober 1949 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 31. Januar 1952

Peroxydische Katalysatoren werden vielfach in Wissenschaft und Technik angewandt. Auf Peroxydkatalyse sprechen z. B. an Chlorierungen, Polymerisationen, Oxydationen, z. B. die Oxydation von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Luft und die Einwirkung von Chlor und Schwefeldioxyd auf nichtaromatische Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Sulfochloriden. Für die Durchführung solcher Peroxydkatalysen in der Technik kommt es darauf an, daß das zu verwendende Peroxyd technisch leicht herzustellen und ohne Gefahr zu handhaben ist. Man verwendet daher oft Benzoylsuperoxyd, das aber in vielen Fällen keine optimale Wirkung zeigt, da es zu stabil ist. Peroxydische Katalysatoren, die man mit Vorteil einsetzen kann, sind Keton- und Aldehydperoxyde, die man durch die Einwirkung von Ketonen bzw. Aldehyden auf Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Wasserstoffionen in einfacher Weise herstellen kann (s. Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2265; 32, 3625; Chem. Zbl. 1929, II, 1649). Diese leicht zugänglichen und wirksamen Produkte haben jedoch den Nachteil, daß sie in festem Zustand bei Reibung und Stoß explosionsartig zerfallen; ihr Einsatz in fester Form ist technisch nicht möglich. Auch Lösungen dieser Peroxyde in den üblichen Lösungsmitteln, die von ihnen nicht angegriffen werden, wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, sind für den technischen Einsatz ungeeignet, da sich die Substanzen an den Verschlüssen der

Vorratsbehälter durch Verdunsten dieser Lösungsmittel ausscheiden und beim Öffnen der Behälter durch Reibung zu Explosionen Anlaß geben. Auch läßt sich nie ganz vermeiden, daß bei der Handhabung solche Lösungen vertropfen, wobei auf Stein- oder Metallböden Rückstände entstehen, die bei der Begehung z. B. mit genagelten Schuhen explosionsartig zerfallen. Diese Eigenschaften lassen eine technische Verwendung der genannten Lösungen nicht zu.

Es wurde nun gefunden, daß man Keton- bzw. Aldehydperoxyde völlig gefahrlos handhaben kann, wenn man die Umsetzung von Ketonen bzw. Aldehyden mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Mineralsäuren in Anwesenheit von hochsiedenden Lösungsmitteln durchführt. In Frage kommen vor allem gesättigte aliphatische höhermolekulare Kohlenwasserstoffe und Halogenverbindungen, also Verbindungen, die von den Peroxyden nicht angegriffen werden. Da keine Verdunstung stattfindet, tritt die Abscheidung von festen Peroxyden nicht auf, und der technische Einsatz solcher Lösungen kann ohne Bedenken erfolgen.

Die Umsetzung der Ketone bzw. Aldehyde mit der wässrigen Wasserstoffsuperoxydlösung bei Gegenwart von Säuren und in Anwesenheit von hochsiedenden Lösungsmitteln verläuft mit sehr guter Ausbeute, wobei die gebildeten Peroxyde in die Lösungsmittelschicht übergehen, die dann durch Waschen mit Wasser und Sodalösung noch gereinigt und schließlich in üblicher Weise getrocknet werden kann.

Beispiele

1. Zu einer Mischung aus 1200 Gewichtsteilen einer unter der Bezeichnung Kogasin II im Handel befindlichen Kohlenwasserstofffraktion der Fischer-Tropsch-Synthese vom Siedebereich 230 bis 320°

und 83 Gewichtsteilen Wasserstoffsuperoxyd (35%ig) und 54 Gewichtsteilen Aceton läßt man im Laufe von 2 Stunden unter Rühren und Kühlung bei 20° 26 Gewichtsteile konzentrierter Schwefelsäure zufließen. Zur Vermeidung der Bildung des schwerer löslichen dimeren Acetonperoxyds läßt man zweckmäßig das erste Drittel der Schwefelsäure langsamer zulaufen als die Hauptmenge. Man rührt noch 3 bis 4 Stunden nach, läßt dann gut absitzen und trennt die wässrige, saure Unterlauge ab. Die so erhaltene Peroxydlösung kann unmittelbar als Katalysator für die Chlorierung oder die Sulfochlorierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.

2. Zu 1000 Gewichtsteilen eines Raffinates aus pennsylvanischem Gasöl vom Anilinpunkt 92,8 bis 93° und der Dichte $d_{20} = 0.809$ setzt man 50 Gewichtsteile 35%ig. Wasserstoffsuperoxyd und 30 Gewichtsteile Aceton zu und läßt im Laufe einer Stunde unter Rühren 20 Gewichtsteile konzentrierter Salzsäure zulaufen. Man rührt 4 Stunden nach und trennt dann die wässrige, saure Unterlauge ab.

Verwendet man die so erhaltene Peroxydlösung beim Chlorieren eines aliphatischen Kohlenwasserstoffgemisches, so erhält man ein hellfarbiges Chlorierungserzeugnis.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Keton- bzw. Aldehydperoxyden aus Wasserstoffsuperoxyd und Ketonen bzw. Aldehyden in Gegenwart von Mineralsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Anwesenheit von hochsiedenden Lösungsmitteln vornimmt, die von den Peroxyden nicht angegriffen werden.